

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
19. April 2001 (19.04.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/27161 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08B 1/00, D01F 2/00, D01D 1/02, C08J 5/18, C08L 1/02 // 1:02

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **ALCERU SCHWARZA GMBH** [DE/DE]; Breitscheidstrasse 148, 07407 Rudolstadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE00/03411

(72) Erfinder; und

(22) Internationales Anmeldedatum:  
29. September 2000 (29.09.2000)

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUER, Ralf-Uwe** [DE/DE]; Am Anger 9, 07407 Rudolstadt (DE). **KIND, Uwe** [DE/DE]; Kastanienring 37, 07407 Rudolstadt (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(74) Anwalt: **BRANDENBURG, Thomas**; Frankfurter Strasse 68, 53773 Hennef (DE).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

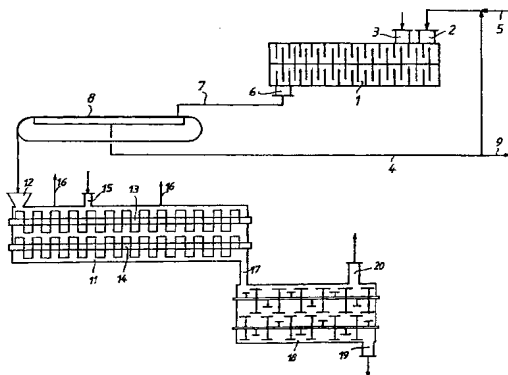
(30) Angaben zur Priorität:  
199 49 720.6 15. Oktober 1999 (15.10.1999) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD AND DEVICE FOR CONTINUALLY PRODUCING AN EXTRUSION SOLUTION

(54) Bezeichnung: VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINER EXTRUSIONS-LÖSUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for continually producing an extrusion solution for producing cellulosid shaped bodies, such as fibres and films, according to the lyocell method. According to the inventive method, (a) a cellulose suspension is produced from cellulose and an aqueous phase in a mass ratio ranging from 1:3 to 1:40, whereby shearing is maintained for between 5 to 200 minutes. (b) The cellulose suspension is dewatered to form a material having a cellulose content ranging from 20 to 80 mass % and the aqueous phase produced thereby is at least partially returned to step (a). (c) The humid cellulose material being homogenised is transported through a first shearing zone in the absence of N-methylmorpholine-N-oxide. (d) The cellulose material is transported through a second shearing zone after sufficient aqueous N-Methyl-morpholine-N-oxide has been added to the homogenised cellulose material so that, after mixing, a suspension having a N-Methylmorpholine-N-oxide content ranging from 70 to 80 mass % in the liquid phase is obtained. The cellulose material or the suspension completely fills in the available cross-section of transport in the shearing zones and (e) the produced cellulose suspension being sheared is converted into the extrusion solution in aqueous N-Methylmorpholine-N-oxide, whereby water evaporates.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Extrusionslösung für die Bildung cellulosischer Formkörper, wie Fasern und Folien, nach dem Lyocellverfahren, bei dem man (a) aus Zellstoff und einer wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1:3 bis 1:40 eine Cellulosesuspension bildet und unter Scherung einen Zeitraum in dem Bereich von 5 bis 200 Minuten aufrechterhält, (b) die Cellulosesuspension

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 01/27161 A1



IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

**(84) Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen.

*Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.*

---

zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert und die dabei anfallende wässrige Phase wenigstens teilweise in die Stufe (a) zurückführt, (c) das feuchte Cellulosematerial in Abwesenheit von N-Methylmorpholin-N-oxid unter Homogenisierung durch eine erste Scherzone fördert, (d) das homogenisierte Cellulosematerial nach Zugabe von soviel wasserhaltigem N-Methylmorpholin-N-oxid, dass sich nach der Mischung eine Suspension mit einem N-Methylmorpholin-N-oxid-Gehalt in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, durch eine zweite Scherzone fördert, wobei das Cellulosematerial bzw. die Suspension den verfügbaren Förderquerschnitt in den Scherzonen vollständig ausfüllt, und (e) die gebildete Cellulosesuspension in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid durch Wasserverdampfung unter Scherung in die Extrusionslösung überführt.

Verfahren und Vorrichtung  
zur kontinuierlichen Herstellung  
einer Extrusionslösung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Extrusionslösung für die Bildung cellulosischer Formkörper, wie Fasern und Folien, nach dem Lyocellverfahren. Die Erfindung betrifft auch eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Aus WO 94/28217 ist ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung einer Suspension von Cellulose in wässrigem Aminoxid bekannt. Hierbei werden zerkleinerte Cellulose und eine Aminoxidlösung in einer horizontalen Mischkammer durch einen Rotor mit radialen Röhrelementen gemischt. Als Zeitdauer für eine Charge ist 21 Minuten angegeben. Diese Arbeitsweise ist nachteilig, weil wegen der kontinuierlichen Beaufschlagung der folgenden Lösestufe zwei solche Mischkammern betrieben werden müssen. Außerdem ist die vollständige Entleerung der Mischkammern mit Schwierigkeiten verbunden.

Aus WO 96/33302 ist ein halbkontinuierliches Verfahren zur Bildung einer Celluloselösung bekannt. Dabei wird zunächst eine Suspension der Cellulose in Aminoxidlösung gebildet, aus der vor der Bildung der Celluloselösung in einem separaten Apparat Wasser verdampft wird. Nachteilig ist hierbei, daß die Zellstoffaktivierung in der wässrigen Aminoxidlösung begrenzt ist und eine beson-

- 2 -

dere thermische Stufe für die Konzentrierung erforderlich ist. Die löslichen Bestandteile des Zellstoffs gelangen in die Spinnlösung und können zu nachteiligen Eigenschaften der Celluloseprodukte führen.

Ferner ist es aus WO 96/33221 bekannt, eine Cellulosesuspension in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) herzustellen, indem die zerkleinerte Cellulose in einem Ringschichtmischer direkt mit dem wässrigen, z.B. 75 Masse-%igen NMMO gemischt wird. Die gebildete Suspension wird in einem separaten Filmtruder zur Lösung gebracht. Bei dem Ringschichtmischer ist nachteilig, daß nur eine zerkleinerte, im wesentlichen trockene Cellulose eingesetzt werden kann. Ist die Cellulose wasserhaltig, wird die Schichtbildung in dem Mischer und die Vermischung mit der getrennt zugegebenen NMMO-Lösung erschwert. Das Wasser muß auch hier thermisch abgetrennt werden. Es bestehen die gleichen Nachteile wie bei dem in WO 96/33302 beschriebenen Verfahren. Da die Suspension als Schicht transportiert wird, ist der auf den Apparatequerschnitt bezogene Durchsatz gering.

Aus DE 198 37 210.8 ist es bekannt, den Zellstoff vor der Bildung einer homogenen Suspension in Aminoxidlösung in Wasser zu suspendieren und nach einer bestimmten Zeit wieder teilweise von dem Suspensionsmittel zu trennen. Eine Kreislaufführung des Suspensionsmittels ist nicht beschrieben.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung einer Extrusionslösung für die Bildung cellulosischer Formkörper nach dem Lyocellverfahren zu schaffen, bei dem der eingesetzte Zellstoff aktiviert wird, so daß seine Löslichkeit und Lösegeschwindigkeit erhöht wird. Darüber hinaus sollen lösliche Verunreinigungen des Zellstoffs im Verfahren teilweise abgetrennt werden, so daß ihr Übergang in die Extrusionslösung verringert wird.

- 3 -

Ferner soll ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Extrusionslösung für das Lyocellverfahren geschaffen werden, das sich durch einen verminderten Verbrauch an Wärmeenergie zur Wasserabtrennung und durch verringerte thermische Belastung des Aminoxyds und der Cellulose auszeichnet. Weitere Vorteile ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.

Diese Aufgabe wird bei dem eingangs genannten Verfahren erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

(a) aus Zellstoff und einer wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1:3 bis 1:40 eine Cellulosesuspension bildet und unter Scherung für einen Zeitraum in dem Bereich von 5 bis 200 Minuten aufrechterhält,

(b) die Cellulosesuspension zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert und die dabei anfallende wässrige Phase wenigstens teilweise in die Stufe (a) zurückführt,

(c) das feuchte Cellulosematerial in Abwesenheit von N-Methylmorpholin-N-oxid unter Homogenisierung durch eine erste Scherzone fördert,

(d) das homogenisierte Cellulosematerial nach Zugabe von soviel wasserhaltigem N-Methylmorpholin-N-oxid, daß sich nach der Mischung eine Suspension mit einem Gehalt an N-Methylmorpholin-N-oxid in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, durch eine zweite Scherzone fördert, und

(e) die gebildete Cellulosesuspension in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid durch Wasserverdampfung unter Scherung in die Extrusionslösung überführt.

Im Gegensatz zu bekannten Verfahren, bei denen der Zellstoff unmittelbar mit N-Methylmorpholin-N-oxid (NMMO) gemischt wird, wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die aminoxydfreien Stufen (a) bis (c) eine stärkere Aktivierung und Löslichkeitssteigerung der Cellulose erreicht, so daß die Lösungsbildung in der

- 4 -

Stufe (e) beschleunigt und erleichtert wird. Durch die aminoxidfreien Stufen (a) und (b) können lösliche Begleitstoffe des Zellstoffs ausgewaschen und teilweise aus dem Verfahren abgestoßen werden, indem nur ein Teil der in der Stufe (b) anfallenden wässrigen Phase in die Stufe (a) zurückgeführt wird und im übrigen Frischwasser eingesetzt wird. Da erfindungsgemäß eine thermische Aufkonzentrierung der Cellulosesuspension in wässrigem NMMO vor der Stufe der Lösungsbildung entfällt, resultiert eine verringerte thermische Belastung der Lösungskomponenten. Das bevorzugte Masseverhältnis Cellulose/wässrige Phase in Stufe (a) liegt in dem Bereich von 1:10 bis 1:30. Die bevorzugte Dauer der Scherungsbehandlung der Suspension in der Stufe (a) liegt in dem Bereich von 10 bis 120 Minuten. Der bevorzugte Cellulosegehalt des in Stufe (b) entwässerten feuchten Cellulosematerials liegt in dem Bereich von 40 bis 60 Masse-%.

Nach der bevorzugten Ausführungsform setzt man zur Bildung der Cellulosesuspension in Stufe (a) zum Teil die wässrige Phase aus der Stufe (b) und zum Teil Frischwasser ein. Der restliche Teil der wässrigen Phase aus Stufe (b) wird abgestoßen. So wird vermieden, daß mit dem Zellstoff eingeschleppte lösliche Bestandteile in zu hohem Anteil in die Spinnlösung gelangen. Andererseits wird der in der wässrigen Phase aus Stufe (b) enthaltene Feinfaseranteil wenigstens teilweise zurückgeführt und so der Celluloseverlust minimiert.

Vorzugsweise arbeitet man in der Stufe (a) mit einer wässrigen Phase, die gelöste Bestandteile enthalten kann, vorzugsweise bis 1 Masse-%.

Bei der bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens entwässert man die Cellulosesuspension mit Hilfe von Vakuum und/oder Preßdruck zu einem Vlies und ermittelt man den Wassergehalt des Vlieses mit Hilfe einer Infrarot-Feuchtemessung und benutzt die Meßgröße zur Regelung der vorgegebenen Pressparameter und/oder der Zugabe des wässrigen

- 5 -

NMMO in der Stufe (d). Durch diese Regelung ist es möglich, die gewünschte Zusammensetzung der Extrusionslösung kontinuierlich einzuhalten, so daß optimale Eigenschaften der extrudierten cellulosischen Formkörper erhalten werden.

Vorzugsweise führt man in der Stufe (e) die Bildung der Celluloselösung in einem starken Scherfeld mit geringen Wärmeaustauschflächen bis auf ein NMMO/H<sub>2</sub>O-Molverhältnis in dem Bereich von 1:0,8 bis 1:1,2 durch. Die zur Wasserverdampfung in dieser Stufe erforderliche Energie wird überwiegend durch Scherung in die viskose Lösungsphase eingetragen. Hierdurch und durch die geringe Wärmezufuhr wird eine örtliche Überhitzung und damit Schädigung der Komponenten der Extrusionslösung vermieden und das Risiko des Eintretens exothermer Reaktionsabläufe vermieden. Über die eingetragene Scherenergie kann auch die Wasserverdampfung gefahrloser geregelt werden (Run-away-Reaktion) als nur durch Wärmezufuhr über Austauschflächen.

Bei einer besonderen Ausführungsform des Verfahrens aktiviert man die Cellulose in der Stufe (a) oder zwischen den Stufen (a) und (b) enzymatisch, indem man die Cellulosesuspension bei einer Temperatur in dem Bereich zwischen 20 und 70°C, bei einem pH-Wert in dem Bereich von 3 bis 10 während einer Zeitdauer in dem Bereich von 0,1 bis 10 h mit 0,01 bis 10 Masse-% Enzym, bezogen auf die Cellulose, behandelt. Durch diese enzymatische Behandlung wird die Cellulose stärker für den Lösevorgang aktiviert als durch die Scherbehandlung in Stufe (a) alleine. Die Auflösung der Cellulose in Stufe (e) wird so beschleunigt; die gebildete Celluloselösung ist weniger viskos oder sie ist bei gleicher Viskosität konzentrierter. Geeignete Enzyme (Cellulasen) sind in der Technik bekannt, wie z.B. Rucolase der Firma Rudolph Chemie oder Roglyr 1538 der Fa. Rotta GmbH. Insbesondere führt man die enzymatische Behandlung bei 30 bis 60°C und einem pH-Wert von 4,5 bis 8 mit 0,1 bis 3,0 Masse-% Cellulase während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h durch.

- 6 -

Bei einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens führt man wenigstens die Stufen (a) und (b) im Anschluß an die Zellstoffherstellung im Zellstoffwerk durch. Diese Behandlungsstufen können auch zusätzlich die enzymatische Behandlung umfassen. Die Durchführung dieser Stufen bei dem Zellstoffhersteller hat den Vorteil, daß die Aktivierung mit geringerem Aufwand als beim Faser- oder Folienhersteller möglich ist, weil im Zellstoffwerk Apparate und Erfahrungen in der Zellstoffbehandlung mit wässrigen Medien zur Verfügung stehen. Der Faser- oder Folienhersteller erhält einen nach seinen Vorgaben aktivierten Zellstoff, mit dem er gleich in die Stufe (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens eintreten kann.

Nach der vorliegenden Erfindung umfaßt die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens einen Mischbehälter mit Suspendierorganen, Zuführungsstutzen für Zellstoff und wässriges Suspensionsmittel und Ableitungsstutzen für gebildete Suspension, einen an den Ableitungsstutzen angeschlossenen Trennapparat zur teilweisen Abtrennung des Suspensionsmittels von dem Zellstoff, eine Rückführung für abgetrenntes Suspensionsmittel, die von dem Trennapparat zu dem Zuführungsstutzen für Suspensionsmittel an dem Mischbehälter führt, einen eine Homogenisierzone und eine anschließende Suspendierzone umfassenden Scherapparat mit einem ersten Beschickungsstutzen für Zellstoff aus dem Trennapparat am Anfang der Homogenisierzone, einem zweiten Beschickungsstutzen für wässriges Lösungsmittel am Anfang der Suspendierzone und einem Ableitungsstutzen für Suspension am Ende der Suspendierzone, und einen Eindampf- und Löseapparat mit einem an den Ableitungsstutzen des genannten Scherapparats angeschlossenen Beschickungsstutzen an dem einen Ende, einem Lösungsabzugsstutzen an dem anderen Ende und wenigstens einem Dampfabzugsstutzen. Diese Anlage erlaubt die kontinuierliche Durchführung des Verfahrens. Dabei können die einzelnen Apparate unterschiedlich ausgestaltet sein. Ein geeigneter



— 7 —

Mischbehälter für die Suspendierung in wässrigem Suspensionsmittel kann z.B. einer der in der Technik bekannten Pulper sein. Ein geeigneter Trennapparat ist vorzugsweise eine Vakuum-Siebbandpresse.

Die Erfindung wird nun an Hand der Zeichnung und der Beispiele näher erläutert.

Die Figur zeigt schematisch eine Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens. Ein Mischbehälter 1 wird über den Stutzen 3 mit Zellstoff beschickt. Über den Stutzen 2 wird Suspendierungsmittel, bestehend aus über die Rückführleitung 4 zugeführtem wässrigem Rücklauf und über die Leitung 5 eingeführtem Frischwasser zugeführt. Die in dem Behälter 1 gebildete wässrige Zellstoffsuspension gelangt von dem Stutzen 6 über die Leitung 7 zu einer Siebbandpresse 8, auf der sie auf einen Flüssigkeitsgehalt von 50% entwässert wird. Das so abgetrennte Suspensionsmittel, das aus dem Zellstoff gelöste Bestandteile und Feinfasermaterial mitführt, wird durch die Rückführleitung 4 zum Mischbehälter 1 zurückgeführt. Durch die Leitung 9 kann ein Teil des Rücklaufs abgestoßen werden.

Der auf der Siebbandpresse 8 erhaltene entwässerte Zellstoff wird in Vliesform über den Trichter 12 einem Doppelwellenapparat 11 zugeführt. In dem Apparat 11 sind mehrere Wellen mit Scher- und Förderelementen angeordnet, von denen zwei Wellen 13,14 in der Zeichnung dargestellt sind. In einer ersten Scherzone, die etwa über das erste Drittel der Gesamtlänge beider Zonen reicht, sind die Wellen für die Scherung der aufgegebenen wasserhaltigen Cellulose eingerichtet. Nach etwa 1/3 der Apparatelänge befindet sich in dem Zylindergehäuse eine Aufgabeöffnung 15 für das Lösungsmittel (wasserhaltiges NMMO). Luft und etwas Wasserdampf wird durch die Leitungen 16 abgezogen. Der Apparat ist am Abströmende durch

- 8 -

ein Rohr 17 mit einem Mehrwellenlöser 18 verbunden, der als Lösestation dient. Die Suspension wird durch die Aufbauten der Wellen unter Scherung und Auflösung der Cellulose zum Abzugsstutzen 19 transportiert. Der Löser 18 wird durch den Stutzen 20 unter Unterdruck gehalten, wodurch Wasser aus der Suspension verdampft und aus dem Löser 18 abgezogen wird. Beide Apparate 11 und 18 sind mit einem Heizmantel (nicht dargestellt) versehen, so daß die gewünschte Misch- bzw. Lösungstemperatur eingehalten werden kann.

#### Beispiel 1

70 kg Zellstoff der Type MoDo mit 6% Feuchte wurden in einem Pulper mit 1300 l vollentsalztem Wasser etwa 10 Minuten suspendiert. Es wurde eine Zellstoffsuspension mit 5 Masse-% Zellstoff hergestellt. Die Suspension mit einer Temperatur von 50°C wurde mit einer Geschwindigkeit von 700 kg/h einer Vakuum-Entwässerungspresse aufgegeben, auf der der Zellstoff auf einen Feuchtegehalt von 50% entwässert wurde. 70kg/h des feuchten Zellstoffs wurden der ersten Scherzone eines in der Figur schematisch gezeigten Scherapparats zugeführt. Zu Beginn der zweiten Scherzone wurden 236 kg/h wässriges N-Methylmorpholin-N-oxid eingeführt. Das Gemisch wurde durch die zweite Scherzone gefördert, wobei die verfügbaren Apparatequerschnitte durch die geförderten Medien im wesentlichen vollständig ausgefüllt wurden. Die erhaltene Maische hatte einen NMMO-Gehalt von 76,3 %. 306 kg/h Maische wurden dann in einem Verdampfer/Löser mit starkem Scherfeld und kleinen Wärmeaustauschflächen weiter bis zur Bildung einer homogenen Lösung mit einem NMMO/H<sub>2</sub>O-Molverhältnis von 1:1 entwässert. Man erhielt 270 kg/h Spinnlösung mit einem Cellulosegehalt von 12,3%, die mit einer Temperatur von 94,5°C aus dem Aggregat abgezogen wurden. Die Spinnlösung konnte an Hand des Brechungsindex, des Partikelgehalts, der Partikelverteilung in der Lösung und ihrer Nullscher-viskosität als gut eingeschätzt werden.

Beispiel 2

70 kg eines Zellstoffs, der unter den Verfahrensbedingungen des Beispiels 1 sehr schlechte Spinnlösungsqualitäten ergab, wurde in einem Turbolöser in Wasser von 45°C bei einem pH-Wert von 7 in einem Flottenverhältnis von 1:10 aufgeschlagen, mit 1,5 Masse-% Enzym, bezogen auf Cellulose, während 1,5 Stunden behandelt. Die gebildete Suspension wurde mit 50°C mit einer Geschwindigkeit von 700 kg/h auf eine Vakuum-Entwässerungspresse aufgegeben. Dabei wurde der Zellstoff auf einen Feuchtegehalt von 50% entwässert. Die weitere Verarbeitung des erhaltenen Vlieses war die gleiche wie in Beispiel 1. Es wurde ebenfalls eine Spinnlösung mit guten Qualitätsmerkmalen erhalten.

Beispiel 3

34 kg/h eines im Zellstoffwerk enzymatisch vorbehandelten Zellstoffs (0,5 % Cellulase des Typs Roglyr 1538 der Fa. Rotta GmbH, bezogen auf Cellulose, Feuchtegehalt 6 %) wurden mit Hilfe eines Schreders mit Austragseinheit über eine Bandwaage in einen Anmaischer dosiert. Die 34 kg/h wurden unter Homogenisierung einer ersten Scherzone zugeführt und nach Zugabe von 272 kg/h 76%igem NMMO durch eine zweite Scherzone gefördert. Die entstandene Maische hatte einen NMMO-Gehalt von 76,3%. Die Maische wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 weiterverarbeitet. Die erhaltene Spinnlösung hatte die gleichen guten Eigenschaften wie in Beispiel 1.

- 10 -

### Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung einer Extrusionslösung für die Bildung cellulosischer Formkörper, wie Fasern und Folien, nach dem Lyocellverfahren, bei dem man

(a) aus Zellstoff und einer wässrigen Phase in einem Masseverhältnis in dem Bereich von 1:3 bis 1:40 eine Cellulosesuspension bildet und unter Scherung einen Zeitraum in dem Bereich von 5 bis 200 Minuten aufrechterhält.

(b) die Cellulosesuspension zu einem Material mit einem Cellulosegehalt in dem Bereich von 20 bis 80 Masse-% entwässert und die dabei anfallende wässrige Phase wenigstens teilweise in die Stufe (a) zurückführt,

(c) das feuchte Cellulosematerial in Abwesenheit von N-Methylmorpholin-N-oxid unter Homogenisierung durch eine erste Scherzone fördert,

(d) das homogenisierte Cellulosematerial nach Zugabe von soviel wasserhaltigem N-Methylmorpholin-N-oxid, daß sich nach der Mischung eine Suspension mit einem N-Methylmorpholin-N-oxid-Gehalt in der flüssigen Phase in dem Bereich von 70 bis 80 Masse-% ergibt, durch eine zweite Scherzone fördert, wobei das Cellulosematerial bzw. die Suspension den verfügbaren Förderquerschnitt in den Scherzonen im wesentlichen vollständig ausfüllt, und

(e) die gebildete Cellulosesuspension in wässrigem N-Methylmorpholin-N-oxid durch Wasserverdampfung unter Scherung in die Extrusionslösung überführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Bildung der Cellulosesuspension in Stufe (a) zum Teil die wässrige Phase aus Stufe (b) und zum Teil Frischwasser einsetzt.

- 11 -

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in Stufe (a) mit einer wässrigen Phase arbeitet, die gelöste Bestandteile enthalten könnte.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulosesuspension in Stufe (b) mit Hilfe von Vakuum und/oder Preßdruck zu einem Vlies entwässert und den Wassergehalt des Vlieses mit Hilfe einer Infrarot-Feuchtemessung ermittelt und zur Regelung der vorgegebenen Pressparameter und/oder der Zugabe des wässrigen N-Methylmorpholin-N-oxids in der Stufe (d) benutzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe (e) die Bildung der Celluloselösung in einem starken Scherfeld mit kleinen Wärmeaustauschflächen bis auf ein NMMO/H<sub>2</sub>O-Molverhältnis in dem Bereich von 1:0,8 bis 1:1,2 durchführt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Cellulose in der Stufe (a) oder zwischen den Stufen (a) und (b) enzymatisch aktiviert, indem man die Cellulosesuspension bei einer Temperatur in dem Bereich zwischen 20 und 70°C, einem pH-Wert in dem Bereich von 3 und 10 während einer Zeitdauer in dem Bereich von 0,1 bis 10 h mit 0,01 bis 10 Masse-% Enzym, bezogen auf Cellulose, behandelt.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die enzymatische Behandlung bei 30 bis 60°C und einem pH-Wert von 4,5 bis 8 mit 0,1 bis 3,0 Masse-% Enzym während eines Zeitraums von 0,5 bis 2 h durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufen (a) und (b) im Zellstoffwerk durchführt.

- 12 -

9. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 8, mit

einem Mischbehälter (1) mit Suspendierorganen, Zuführungsstutzen (3,2) für Zellstoff und wässriges Suspensionsmittel und einem Ableitungsstutzen (6) für Suspension,

einem mit dem Ableitungsstutzen (6) verbundenen Trennapparat (8) zur teilweisen Abtrennung des Suspensionsmittels von dem Zellstoff,

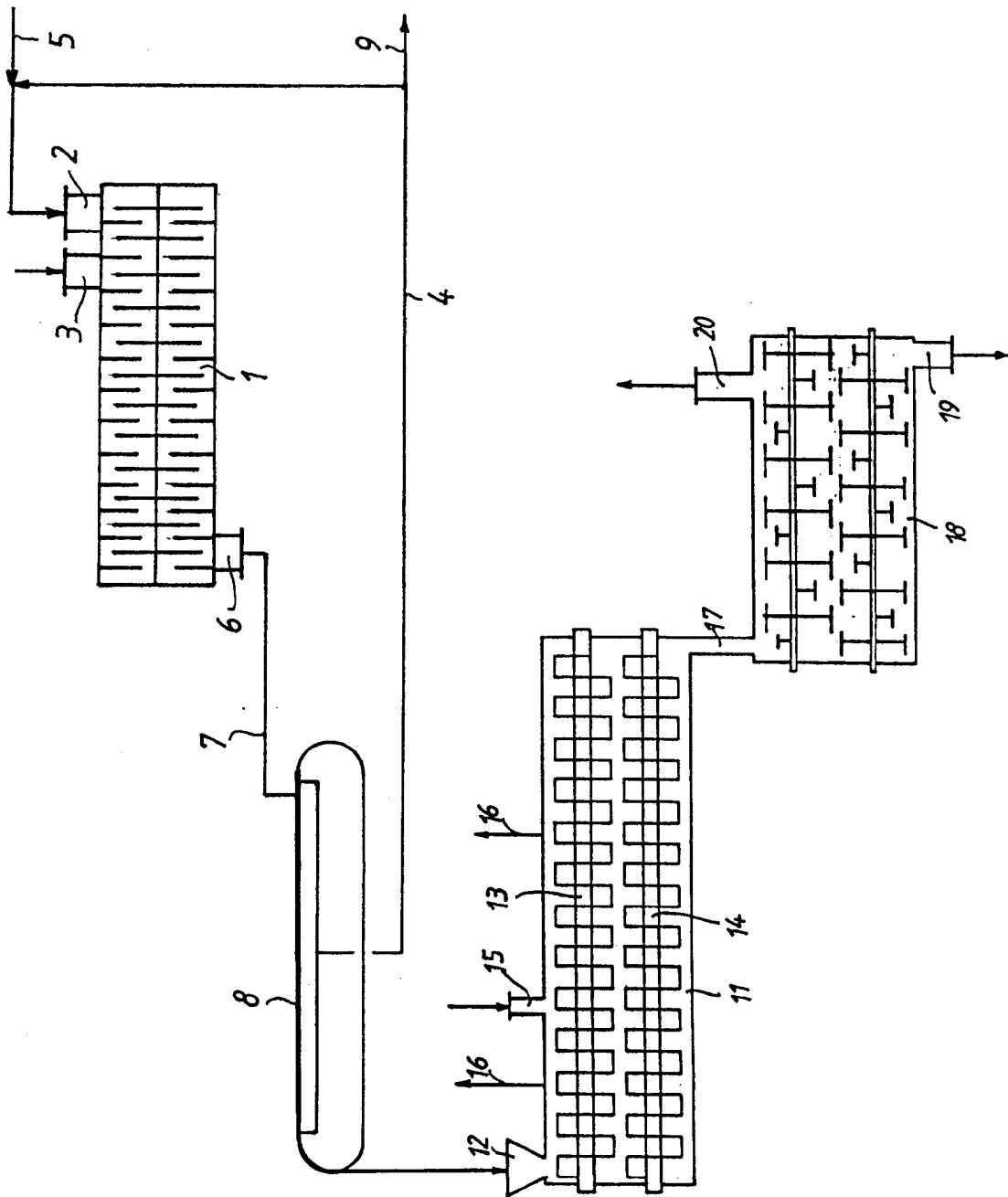
einer Rückführleitung (4) für abgetrenntes Suspensionsmittel von dem Trennapparat (8) zu einem Zuführungsstutzen (2) des Mischbehälters (1) mit einer Abstoßleitung (9) für den möglichen teilweisen Suspensionsmittelabstoß,

einem eine Homogenisierzone und eine anschließende Suspendierzone umfassenden Scherapparat (11) mit einem ersten Beschickungsstutzen (12) für Zellstoff aus dem Trennapparat (8) am Anfang der Homogenisierzone, einem zweiten Beschickungsstutzen (15) am Anfang der Suspendierzone für Lösungsmittel und einem Ableitungsstutzen (17) für Suspension am Ende der Suspendierzone, und

einem Eindampf- und Löseapparat (18) mit einem an den Ableitungsstutzen (17) des Scherapparats (11) angeschlossenen Beschickungsstutzen an dem einen Ende, einem Lösungsabzugsstutzen (19) an dem anderen Ende und wenigstens einem Dampfabzugsstutzen (20).

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Trennapparat (8) eine Vakuum-Siebbandpresse ist.

11. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Trennapparat (8) ein Vakuum-Siebtrommel-Filter ist.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 00/03411

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08B1/00 D01F2/00 D01D1/02 C08J5/18 C08L1/02  
//C08L1:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08B D01F D01D C08J C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, Y	WO 00 09563 A (BLECH MARCO ;KAGALOWSKI LEO (DE); KIND UWE (DE); AL CERU SCHWARZA G) 24 February 2000 (2000-02-24) the whole document & DE 198 37 210 C 11 November 1999 (1999-11-11) cited in the application -----	1-11
Y	DE 44 39 149 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 9 May 1996 (1996-05-09) the whole document -----	1-11
A	WO 96 33302 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 24 October 1996 (1996-10-24) cited in the application the whole document -----	1-11



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2001

Date of mailing of the international search report

02/03/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tarrida Torrell, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/03411

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0009563 A	24-02-2000	DE 19837210 C	11-11-1999
DE 4439149 A	09-05-1996	AT 176010 T	15-02-1999
		CA 2204412 A	17-05-1996
		WO 9614451 A	17-05-1996
		DE 59504933 D	04-03-1999
		EP 0789790 A	20-08-1997
		US 5792399 A	11-08-1998
WO 9633302 A	24-10-1996	AT 402411 B	26-05-1997
		AT 67495 A	15-09-1996
		AT 156526 T	15-08-1997
		AU 697242 B	01-10-1998
		AU 5260296 A	07-11-1996
		BG 101062 A	30-04-1999
		BR 9606330 A	18-11-1997
		CA 2192437 A	24-10-1996
		CN 1157012 A	13-08-1997
		CZ 9603565 A	17-06-1998
		DE 19680249 D	27-11-1997
		DE 59600017 D	11-09-1997
		EP 0765407 A	02-04-1997
		ES 2105918 T	16-10-1997
		GB 2303099 A	12-02-1997
		GR 3025098 T	30-01-1998
		HK 1001593 A	26-06-1998
		HU 9603505 A	29-11-1999
		JP 10508914 T	02-09-1998
		NO 965443 A	18-12-1996
		PL 317725 A	28-04-1997
		SI 765407 T	28-02-1998
		SK 160696 A	06-08-1997
		TR 960954 A	21-11-1996
		US 5603883 A	18-02-1997
		ZA 9602931 A	20-08-1996

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03411

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B1/00 D01F2/00 D01D1/02 C08J5/18 C08L1/02  
//C08L1:02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B D01F D01D C08J C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P, Y	WO 00 09563 A (BLECH MARCO ; KAGALOWSKI LEO (DE); KIND UWE (DE); ALCERU SCHWARZA G) 24. Februar 2000 (2000-02-24) das ganze Dokument & DE 198 37 210 C 11. November 1999 (1999-11-11) in der Anmeldung erwähnt ---	1-11
Y	DE 44 39 149 A (THUERINGISCHES INST TEXTIL) 9. Mai 1996 (1996-05-09) das ganze Dokument ----	1-11
A	WO 96 33302 A (CHEMIEFASER LENZING AG) 24. Oktober 1996 (1996-10-24) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. Februar 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/03/2001

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tarrida Torrell, J

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/03411

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0009563 A	24-02-2000	DE 19837210 C	11-11-1999
DE 4439149 A	09-05-1996	AT 176010 T	15-02-1999
		CA 2204412 A	17-05-1996
		WO 9614451 A	17-05-1996
		DE 59504933 D	04-03-1999
		EP 0789790 A	20-08-1997
		US 5792399 A	11-08-1998
WO 9633302 A	24-10-1996	AT 402411 B	26-05-1997
		AT 67495 A	15-09-1996
		AT 156526 T	15-08-1997
		AU 697242 B	01-10-1998
		AU 5260296 A	07-11-1996
		BG 101062 A	30-04-1999
		BR 9606330 A	18-11-1997
		CA 2192437 A	24-10-1996
		CN 1157012 A	13-08-1997
		CZ 9603565 A	17-06-1998
		DE 19680249 D	27-11-1997
		DE 59600017 D	11-09-1997
		EP 0765407 A	02-04-1997
		ES 2105918 T	16-10-1997
		GB 2303099 A	12-02-1997
		GR 3025098 T	30-01-1998
		HK 1001593 A	26-06-1998
		HU 9603505 A	29-11-1999
		JP 10508914 T	02-09-1998
		NO 965443 A	18-12-1996
		PL 317725 A	28-04-1997
		SI 765407 T	28-02-1998
		SK 160696 A	06-08-1997
		TR 960954 A	21-11-1996
		US 5603883 A	18-02-1997
		ZA 9602931 A	20-08-1996